

PAT-NO: JP409047759A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09047759 A
TITLE: WASTE WATER TREATMENT
PUBN-DATE: February 18, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MORINAGA, TAKESHI
NISHIMURA, TAKASHI
MORI, SUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DAICEL CHEM IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07219845

APPL-DATE: August 4, 1995

INT-CL (IPC): C02F001/28, B01D015/00 , B01J020/26 ,
C02F001/58

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove a trace of an aromatic hydrocarbon contained in a waste water with economical advantage and at high efficiency.

SOLUTION: An aromatic compound such as an alkyl benzene or styrene is adsorbed and removed by allowing a water to be treated containing the aromatic compound to contact with a high molecular adsorbent constituted of a homopolymer or a copolymer using an olefin or a dien as a monomer. The aromatic compound contains the aromatic hydrocarbon or the

like and the concn.
of the aromatic compound in the water to be treated is
1-1,000ppm. As the high
molecular adsorbent, an olefin based resin such as
polyethylene, polypropylene
can be used and can have any shape such as granule and
pellet. Biological
treating process such as activated sludge process can be
applied to the water
to be treated after adsorbing treated.

COPYRIGHT: (C) 1997, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-47759

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/28	Z A B		C 0 2 F 1/28	Z A B A
B 0 1 D 15/00			B 0 1 D 15/00	M
B 0 1 J 20/26			B 0 1 J 20/26	G
C 0 2 F 1/58			C 0 2 F 1/58	A

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-219845	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22) 出願日	平成7年(1995)8月4日	(72) 発明者	森永 豪 兵庫県姫路市の形町の形2929-29
		(72) 発明者	西村 隆 兵庫県揖保郡御津町朝臣121-14
		(72) 発明者	森 寿美 兵庫県姫路市大津区平松227-6
		(74) 代理人	弁理士 飯田 充生 (外1名)

(54) 【発明の名称】 排水処理方法

(57) 【要約】

【課題】 排水に含まれる微量の芳香族炭化水素を、高い効率で経済的に有利に除去する。

【解決手段】 アルキルベンゼン、スチレンなどの芳香族化合物を含む被処理水を、オレフィン又はジエンを単量体とする単独又は共重合体で構成された高分子吸着剤と接触させ、前記芳香族化合物を吸着除去する。芳香族化合物には、揮発性芳香族炭化水素類などが含まれ、被処理水中の芳香族化合物の濃度は1~1000ppm程度である。高分子吸着剤には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂が使用でき、粒状、ペレット状などいずれの形態であってもよい。吸着処理の後、被処理液は、活性汚泥法などの生物学的処理工程に供してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族化合物を含む被処理水を、高分子吸着剤で処理し、前記芳香族化合物を除去する排水処理方法。

【請求項2】 高分子吸着剤が、オレフィン又はジエンを単量体とする単独又は共重合体で形成されている請求項1記載の排水処理方法。

【請求項3】 高分子吸着剤がオレフィン系樹脂である請求項1記載の排水処理方法。

【請求項4】 高分子吸着剤が粒状、ペレット状の高分子で構成されている請求項1記載の排水処理方法。

【請求項5】 芳香族化合物が、揮発性芳香族炭化水素類又はその誘導体である請求項1記載の排水処理方法。

【請求項6】 芳香族化合物が、アルキルベンゼン又は芳香族ビニル化合物である請求項1記載の排水処理方法。

【請求項7】 芳香族化合物を濃度1～1000ppmで含む被処理水を吸着処理する請求項1記載の排水処理方法。

【請求項8】 メチル基、エチル基、ビニル基から選択された少なくとも一種の置換基を1～3個有するベンゼン誘導体を含有する被処理水を、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はエチレン-プロピレン共重合体の破砕物で構成された高分子と接触させ、前記芳香族化合物を吸着除去する排水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子吸着剤により、排水中の芳香族化合物の濃度を低下させ、活性汚泥法などの生物学的処理により効率的に処理する上で有用な排水処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】化学工場などから排出される排水中には、芳香族炭化水素を含有するものが多く、これらの排水は、通常、活性炭などによる吸着処理や活性汚泥法などの生物学的処理に供された後、排水されたり、処理水として再利用される。しかし、活性炭は高価であるので、主に小規模の排水に適用され、大規模に排水する施設では、主に生物学的処理、特に好氣的生物学的処理である活性汚泥法による処理が行われる場合が多い。

【0003】前記芳香族炭化水素は、一般に揮発性で悪臭を生成させるとともに、生物学的処理によって分解、資化されにくく、濃度が低下しにくい。そのため、このような芳香族炭化水素を含む排水を、曝気槽で大量の空気と接触させる活性汚泥法により処理すると、排水中の芳香族炭化水素が気化して大気中に放出され、悪臭の原因となったり、環境を汚染する虞れがある。このような悪臭の発生や環境汚染を防ぐためには、密閉型の曝気槽を用いて、排出ガスを再処理して芳香族炭化水素を分離する必要がある、処理工程が複雑化する。従って、より

簡便な排水処理方法の開発が望まれている。

【0004】特開昭61-254289号公報には、高分子吸着剤と、有機物質を含む水流とを接触させて吸着処理し、吸着した有機物質を溶剤を用いて吸着剤から分離し、有機物質を含む溶剤の少なくとも一部を蒸発させて、多相系を生成させ、溶剤の多い蒸気を凝縮して液化し、この液体を循環させる水処理法が開示されている。この文献には、有機物質として、ナフタレンなどの多核芳香族化合物、エチルベンゼンなどのアルキルベンゼンなどが記載され、高分子吸着剤材としては、スチレン重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、アクリルエステル、トリメチロールプロパントリメタクリレート及びトリメチロールプロパンジアクリレートの重合体が記載されている。

【0005】特開昭55-49186号公報には、油分及び金属微粒子などを含む水溶液を、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの親油性繊維からなる塊状吸着材と接触させて、前記油分などを吸着除去し、得られた汚過水をさらに多孔質中空糸膜外面に接触させ、中空糸膜内部から浄化水を回収する汚染水の浄化方法が開示されている。また、特開平6-15261号公報には、ポリエチレン及びエチレン-プロピレンブロック共重合体の混合物を溶融押出し、発泡させて得られる発泡体ペレットからなる高分子油吸着剤が開示されている。これらの文献は、いずれも、機械油や重油などの油分を除去しており、水に含まれる微量の揮発性の芳香族炭化水素（すなわち、水に対して溶解した微量の芳香族炭化水素）を除去する方法は開示されていない。特に、オレフィン系樹脂により、芳香族化合物を高い効率で除去できることについては開示されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、排水に含まれる芳香族炭化水素を、高い効率で効率よく除去できる排水処理方法を提供することにある。本発明の他の目的は、プラスチック廃材などを有効に利用しつつ、排水中に溶解する微量の芳香族化合物を経済的に有利に除去できる排水処理法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、生物学的処理に先だって、排水中の芳香族炭化水素の含有量を低減する前処理として好適な排水処理方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、高分子（特に、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂）の廃材を充填した処理槽に、微量の芳香族炭化水素を含む被処理水を流すと、被処理水中の芳香族化合物を効率よく除去できることを見だし、さらに検討を重ねることにより、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明の方法では、芳香族化合物を含む被処理水を、高分子吸着剤で処理し、前記芳香

族化合物を除去する。この方法において、高分子吸着剤は、オレフィン又はジエンを単量体とする単独又は共重合体、例えば、オレフィン系樹脂で形成してもよく、粒状、ペレット状などの高分子で構成してもよい。前記芳香族化合物には、揮発性芳香族炭化水素類又はその誘導体、例えば、アルキルベンゼン、芳香族ビニル化合物などが含まれる。前記被処理水中の芳香族化合物の濃度は、例えば、1~1000ppm程度であってもよい。本発明の他の態様においては、メチル基、エチル基、ビニル基から選択された少なくとも一種の置換基を1~3個有するベンゼン誘導体を含有する被処理水を、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はエチレン-プロピレン共重合体の破砕物で構成された高分子と接触させ、前記芳香族化合物を吸着除去してもよい。なお、本明細書において、「高分子吸着剤」「吸着」とは、細孔構造による物理的又は化学的吸着機構に限らず、物理化学的な親和力などによる吸着や固相への溶質分子の拡散などを含む広い概念で用い、吸着能を付与する処理及び加工が施されていない高分子も本発明の高分子吸着剤に含まれる。

【0009】

【発明の実施の形態】前記被処理水中に含まれる芳香族化合物の種類は特に制限されず、例えば、ピリジンなどの芳香族複素環化合物であってもよいが、芳香族炭化水素類及びその誘導体などが含まれる。芳香族炭化水素類及びその誘導体には、例えば、ベンゼン；アルキル基を有する芳香族炭化水素、例えば、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、ブチルベンゼン、アミルベンゼンなどのモノ-C₁₋₁₀アルキルベンゼン（好ましくはモノ-C₁₋₄アルキルベンゼン）、*o*-, *m*-又は*p*-キシレン、シメンなどのジ-C₁₋₁₀アルキルベンゼン（好ましくはジ-C₁₋₄アルキルベンゼン）、トリメチルベンゼン（ヘミメリテン、プソイドクメン、メシチレン）、テトラメチルベンゼン（プレニテン、イソジュレン、ジュレン）などのアルキルベンゼンなど；スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -ビニルナフタリン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物；ビフェニル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、スチルベンなどの複数の芳香環を有する環集合芳香族炭化水素；インデン、ナフタリン、テトラリン、アントラセン、フェナントレンなどの縮合環式芳香族炭化水素；官能基を有する芳香族炭化水素（例えば、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ブロモベンゼンなどの芳香族ハロゲン化物、フェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物、ベンジルアルコールなどの芳香族アルコール、安息香酸、テレフタル酸などの芳香族カルボン酸、安息香酸アルキルエステル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどの芳香族エステル、ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテル、アニリンなどの芳香族アミン、ニトロベンゼンなどの芳香族ニトロ化合物など）などが挙げられ

る。被処理水は、これらの芳香族化合物を単独で又は二種以上含んでもよい。

【0010】本発明は、ろ過、沈殿や遠心分離などでは分離できない芳香族化合物、好ましくは室温（10~35℃）で液体の化合物、特に室温で揮発性を有する液体化合物を含む被処理水の処理に好適である。さらに、芳香族化合物は、水に対して可溶であってもよく、懸濁又は分散してもよいが、本発明は、水に対して僅かに溶解する水不溶性又は難溶性化合物を除去するのに有用である。本発明の方法では、前記揮発性の芳香族化合物、微量だけ溶解している芳香族化合物を効率よく除去できる。そのため、被処理水を、さらに他の排水処理、例えば生物学的処理に供しても、処理中に芳香族化合物が揮発して悪臭を発生したり、大気汚染のおそれがある。

【0011】そのため、好ましい芳香族化合物には、室温で液体で、揮発性を有する水不溶性又は難溶性芳香族化合物であり、微量が水に対して溶解する化合物、例えば、ベンゼン、アルキル基の炭素数が1~10（好ましくは炭素数1~4）程度のアルキルベンゼン（例えば、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなど）、芳香族ビニル化合物（例えば、スチレンなど）が含まれる。特に、本発明は、炭素数1又は2程度のアルキル基（すなわち、メチル基やエチル基）、ビニル基から選択された置換基を1~3個程度有するベンゼン誘導体（アルキルベンゼン、スチレンなど）を除去する上で好適である。被処理水中の芳香族化合物の含有量は、例えば、1~1000ppm、好ましくは5~700ppm、より好ましくは10~500ppm（例えば100~300ppm）程度である場合が多い。なお、被処理水は、前記芳香族化合物以外に、種々の無機物、溶解性有機物などの有機物を含有していてもよい。

【0012】前記被処理水には、吸着処理に先だって、例えば、ろ過、貯溜、普通沈殿、自然浮上、中和、凝集沈殿、加圧浮上などの一次処理を施してもよい。このような一次処理により、被処理水中の粗大固形物質、浮遊物質などが除去され、排水の処理効率を高めることができる。

【0013】本発明の特色は、吸着工程において、前記芳香族化合物を含む被処理水を、高分子吸着剤で処理し、芳香族化合物を除去する点にある。高分子吸着剤としては、芳香族化合物に対して吸着能や親和力を有する限り、各種のポリマー（例えば、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂、ナイロンなどのポリアミド、ポリカーボネートなど）が使用できるが、ポリスチレンなどのスチレン系樹脂、オレフィン又はジエンを単量体とする単独又は共重合体で形成されているのが好ましい。オレフィンを単量体とする単独又は共重合体（オレフィン系樹脂）には、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オ

クテン-1、ノネン-1、デセン-1などの炭素数2〜10程度の α -オレフィンを構成単位として含む重合体又は共重合体が含まれる。好ましい α -オレフィンには、炭素数2〜6程度、特に炭素数2〜4程度の α -オレフィン（なかでもエチレン及びプロピレン）が含まれる。

【0014】オレフィン系樹脂には、ポリエチレン（例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなど）；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-3-メチルペンテン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体などのエチレンと炭素数3〜6程度の α -オレフィンとの共重合体；ポリプロピレン；プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-3-メチルペンテン-1共重合体、プロピレン-4-メチルペンテン-1共重合体などのプロピレンと炭素数4〜6程度の α -オレフィンとの共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などが含まれる。

【0015】ジエンを単量体とする単独又は共重合体には、例えば、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 5-デカジエンなどの炭素数4〜10程度のアルカジエンを構成単位として含む重合体が含まれる。特にブタジエンを単量体とする単独又は共重合体が好ましい。このようなジエン系重合体としては、例えば、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体などが例示できる。これらの高分子は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0016】好ましい吸着剤を構成する高分子には、オレフィン系樹脂、特に、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などが含まれる。なお、芳香族化合物を除去するためには、親和性などの点から、通常、芳香族性の高分子、例えば、ポリスチレンなどが好ましいと考えられる。しかし、本発明者らが検討したところ、意外にも、芳香環を有しないオレフィン系樹脂やジエン系樹脂を用いて処理すると、水に溶解した微量の芳香族化合物を高い除去率で効率よく除去できる。さらに、吸着能を付与するための特別な処理や加工が施されていない高分子（例えば、オレフィン系樹脂など）であっても、芳香族化合物を効率よく除去するのに有用である。

【0017】吸着剤を構成する高分子は、芳香族化合物に対する親和性、吸着性などの特性を損なわない範囲で、慣用の種々の添加剤、例えば、可塑剤；酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤などの安定剤；充填剤や補強剤（例えば、ゼオライト、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、シリカ、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維など）；滑剤；帯電防止剤；アンチブロッキング剤；着色

剤；難燃剤；発泡剤などを含有していてもよい。

【0018】前記高分子吸着剤の比表面積は、通常、 $2 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 以上（例えば、 $2 \sim 10000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ ）、好ましくは $5 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 以上（例えば $5 \sim 3000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ ）、より好ましくは $10 \sim 1000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 程度であり、高分子吸着剤は、 $10 \sim 100 \text{ cm}^2 / \text{g}$ （例えば $20 \sim 50 \text{ cm}^2 / \text{g}$ ）程度の比表面積を有する場合が多い。なお、高分子吸着剤による吸着速度は、吸着剤の表面積に略比例すると考えられる。従って、通水性などの作業性を損なわない範囲で、吸着剤の比表面積は大きい方が好ましいが、本発明の処理方法によれば、比表面積が $10 \sim 100 \text{ cm}^2 / \text{g}$ （例えば、 $20 \sim 50 \text{ cm}^2 / \text{g}$ ）程度であっても、効率よく被処理水中の芳香族化合物を吸着除去できる。なお、高分子吸着剤は、発泡していてもよい。このような発泡した高分子吸着剤は、比表面積が大きく、吸着速度が高い場合が多い。

【0019】高分子吸着剤の形状は、処理効率を損なわない限り特に限定されず、粉粒状、ペレット状、繊維状、棒状、不定形の破砕状などいずれの形状であってもよい。高分子吸着剤は、粉粒状（特に粒状）、ペレット状又は破砕状である場合が多い。さらに、ペレット状や破砕状高分子は、廃材プラスチックを切断、粉砕などにより得ることができ、経済的に有利である。破砕物で構成された高分子吸着剤は、比較的比表面積も大きく、安価であるとともに、プラスチックを回収して再利用する上で有用である。特に、プラスチック廃棄物の破砕物で高分子吸着剤を構成すると、プラスチック廃材の有効利用が可能であるとともに、芳香族化合物を高い効率で円滑に除去できる。

【0020】高分子吸着剤の平均粒径は、通水性を損なわない範囲で選択できるが、通常、 $0.1 \sim 20 \text{ mm}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ mm}$ （例えば、 $1 \sim 10 \text{ mm}$ ）程度である場合が多い。

【0021】本発明の方法によれば、排水に含まれる芳香族化合物、特に蒸留、ろ過などの精製手段に供しても分離することが困難な芳香族化合物（水に対して微量に溶解している芳香族化合物）であっても、高分子吸着剤と接触させるという簡単な操作で安価に効率よく除去でき、芳香族化合物の含有量を大きく低減できる。そのため、高分子吸着剤で一次処理した排水などの被処理液を生物学的処理に供しても、生物学的処理における負荷および悪臭や環境汚染の発生などを大きく低減できる。

【0022】本発明において、前記吸着処理された被処理水は、必要に応じて、さらに生物学的処理に供し、処理効率を高めてもよい。前記生物学的処理には、被処理水の種類に応じて、慣用の処理、例えば、好氣的生物学的処理（例えば、活性汚泥処理、散水汙床処理、酸化池処理、回転円盤処理、生物的硝化・脱窒素処理、好氣的消化処理など）と嫌氣的生物学的処理（例えば、メタン

発酵処理（嫌氣的消化処理）など）が含まれる。好ましい生物学的処理には、例えば、好氣的生物学的処理、特に曝氣工程を含む活性汚泥処理が含まれる。この活性汚泥処理において、例えば、被処理水のpH、水温、酸素量（曝氣量）、微生物の種類と量、流入水量、汚泥返送量などは、排水中に含有される成分の種類、量、濃度などに応じて適宜選択できる。

【0023】前記吸着工程と生物学的処理とを組み合わせると、予め吸着処理するので、生物学的処理単独では、処理効率が低く、被処理水中の濃度が低下しにくい芳香族化合物であっても、生物学的処理を効率よく行うことができる。そのため、生物学的処理を行った後の被処理水は、さらに高度処理する必要がない。

【0024】なお、本発明の方法は、前記芳香族化合物を含む種々の被処理水に適用できるが、被処理水の生物学的酸素要求量（BOD）は、通常、1～50000mg/リットル、好ましくは10～10000mg/リットル、より好ましくは50～5000mg/リットル程度である場合が多い。

【0025】

【発明の効果】本発明の方法では、高分子吸着剤で処理するので、排水に含まれる芳香族炭化水素類を、高い効率で除去できる。そのため、生物学的処理に先だって、排水中の芳香族炭化水素類の含有量を低減する前処理として好適である。また、芳香族炭化水素類を含む排水であっても、悪臭の発生などを抑制しつつ、効率よく生物学的処理を行うことができる。特に、プラスチック廃材などのオレフィン系樹脂やその破砕物を吸着剤として用いると、排水中に溶解した微量の芳香族化合物であっても、高い効率で経済的に有利に安価に除去でき、処理効率を高めることができる。そのため、プラスチック廃材を有効に利用できる。

【0026】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、被処理水中の芳香族化合物の含有量の測定は、水中の全有機炭素量（TOC）を測定することにより行った。TOC測定：酸化触媒を充填した高温燃焼管中で、試料中の炭素物質を燃焼、分解させ、生成したCO₂濃度を非分散型赤外線ガス分析計で定量し、全炭素量（TC）を求めた。一方、試料中の有機物が分解されない温度（約150℃）に保った低温燃焼管から生成するCO₂濃度を定量し、無機体炭素量（IC）を求めた。TCとICの差から、全有機炭素量（TOC）を算出した。

【0027】吸着による芳香族化合物の除去率（％）は下記式に従って算出した。

$$\text{除去率（％）} = [(TOC_i - TOC_t) / TOC_i] \times 100$$

（式中、TOC_iは処理開始時のTOCを表し、TOC_tは処理後のTOCを表す）

実施例1～3

芳香族化合物として、スチレン150ppm、トルエン40ppm及びエチルベンゼン50ppmを含む排水500mlを、それぞれ3つのフラスコに入れた。前記フラスコに、下記の粒状ポリエチレン10g又は粒状ポリスチレン10gを添加し、マグネチックスターラーで攪拌しながら処理し、TOCの経時変化を測定した。

10 【0028】実施例1：粒状高密度ポリエチレン（HDPE；三井日石（株）製、商品名707；平均直径3.8mm、厚み2.6mmの偏球状ペレット）

実施例2：粒状低密度ポリエチレン（LDPE；三井日石（株）製、商品名128；平均直径4.0mm、厚み2.0mmの偏球状ペレット）

実施例3：粒状ポリスチレン（ダイセル化学工業（株）製；平均直径4.0～5.0mm、厚み2.5～4.0mmの偏球状ペレット）

20 その結果、処理開始から48時間経過後の芳香族化合物の除去率は、実施例1で70％、実施例2で80％、および実施例3で50％であった。

【0029】実施例4～6

実施例2で用いた粒状低密度ポリエチレンの使用量を10g（実施例4）、20g（実施例5）および50g（実施例6）とし、処理時間を2時間とする以外は実施例1と同様にして、排水を処理したところ、芳香族化合物の除去率は、実施例4で65％、実施例5で75％、実施例6で80％であった。

【0030】実施例7

30 芳香族化合物として、スチレン150ppm、トルエン40ppm及びエチルベンゼン50ppmを含有する排水500mlを、ポリエチレン（（株）サンブラテック製）の容器（容積500ml、内表面積566cm²）に入れて静置し、TOCの経時変化を測定し、芳香族化合物の除去率を算出した。その結果、処理開始から48時間経過後の除去率は、75％であった。また、吸着した各成分の量をガスクロマトグラフィーにより測定し、各成分の除去率を算出したところ、スチレンの除去率は80％、トルエンの除去率は60％、エチルベンゼンの除去率は80％であった。

【0031】実施例8および9

ポリエチレン製容器に代えて、ポリプロピレン（（株）サンブラテック製）の容器（実施例8）又はスチレン-ブタジエン共重合体（（株）サンブラテック製）の容器（実施例9）を用いる以外は実施例7と同様にして、排水を処理したところ、48時間経過後の芳香族化合物の除去率は、実施例8で65％、実施例9で85％であった。

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] With a macromolecule adsorbent, this invention reduces the concentration of the aromatic compound under wastewater, and when processing efficiently by biological waste treatment, such as an activated sludge process, it relates to the useful waste-water-treatment approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] There are many things containing aromatic hydrocarbon during the wastewater discharged from a chemical plant etc., and after biological waste treatment by activated carbon etc., such as adsorption treatment and an activated sludge process, is presented, these wastewater is drained or is usually reused as treated water. However, since activated carbon is expensive, it is mainly applied to small-scale wastewater, and biological waste treatment and processing by the activated sludge process which is especially aerobic biological waste treatment are mainly performed in the facility drained on a large scale in many cases.

[0003] While said aromatic hydrocarbon makes an offensive odor generate for volatility generally, it decomposes, the utilization of the biological waste treatment is hard to be carried out, and concentration cannot fall easily. Therefore, when wastewater containing such aromatic hydrocarbon is processed with the activated sludge process contacted to the air of a large quantity with an aerator, the aromatic hydrocarbon under wastewater evaporates and it is emitted into atmospheric air, and it becomes the cause of an offensive odor or there is a possibility of polluting an environment. In order to prevent generating and the environmental pollution of such an offensive odor, it is necessary using the aerator of closed mold to rework emission gas and to separate aromatic hydrocarbon, and downstream processing is complicated. Therefore, development of the simpler waste-water-treatment approach is desired.

[0004] Contact a macromolecule adsorbent and the stream containing an organic substance in JP,61-254289,A, carry out adsorption treatment, separate the organic substance to which it stuck from an adsorbent using a solvent, evaporate some solvents [at least] containing an organic substance, and a polyphase system is made to generate, and a steam with many solvents is condensed, it liquefies, and the water treatment method for circulating this liquid is indicated. an organic substance, alkylbenzenes, such as polycyclic aromatic compounds, such as naphthalene, and ethylbenzene, etc. are indicated by this reference, and the polymer of a styrene polymer, a styrene-divinylbenzene copolymer, acrylic ester, trimethylolpropanetrimethacrylate, and trimethylol propane diacrylate is indicated as macromolecule adsorbent material.

[0005] The water solution containing an oil content, a metal particle, etc. is contacted to the massive adsorption material which consists of oleophilic fiber, such as polyethylene, polypropylene, and polystyrene, adsorption treatment of said oil content etc. is carried out, the obtained filtered water is further contacted on a porous hollow fiber outside surface, and the clarification approach of polluted water of collecting clarification water from the interior of a hollow fiber is indicated by JP,55-49186,A. Moreover, the macromolecule adsorbent which consists the mixture of a polyethylene and ethylene-propylene block copolymer of melting extrusion and a foam pellet which is made to foam and is obtained is indicated by JP,6-15261,A. The method of each of these reference having removed oil contents, such as machine oil and a fuel oil, and removing the volatile aromatic hydrocarbon (namely, aromatic hydrocarbon of a minute amount which dissolved to water) of the minute amount contained in water is not indicated. It is not indicated especially about a thing removable [with olefin system resin / an aromatic compound] at high effectiveness.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is to offer the waste-water-treatment approach that the aromatic hydrocarbon contained in wastewater is efficiently removable at high effectiveness. Other objects of this invention are to offer the waste water treatment which can remove economically advantageously the aromatic compound of a minute amount which dissolves during wastewater, using plastics scrap wood etc. effectively. The object of further others of this invention is to offer the waste-water-treatment approach suitable as pretreatment reducing the content of the aromatic hydrocarbon under wastewater, in advance of biological waste treatment.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons completed this invention by finding out that a processed underwater aromatic compound is efficiently removable, and repeating examination further, when the processed water which contains the aromatic hydrocarbon of a minute amount in the processing tub filled up with the scrap wood of a giant molecule (especially olefin system resin, such as polyethylene and polypropylene) was poured, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve said technical problem.

[0008] That is, by the approach of this invention, the processed water containing an aromatic compound is processed with a macromolecule adsorbent, and said aromatic compound is removed. In this approach, a giant-molecule adsorbent may be formed with independent [which makes an olefin or diene a monomer], or a copolymer, for example, olefin system resin, and may consist of giant molecules, such as a grain and a pellet type. Volatile aromatic hydrocarbon or the derivative of those, for example, alkylbenzene, an aromatic series vinyl compound, etc. are contained in said aromatic compound. The concentration of a said processed underwater aromatic compound may be about 1-1000 pp. In other modes of this invention, the processed water containing the benzene derivative which has at least a kind of 1 substituents chosen from the methyl group, the ethyl group, and the vinyl group may be contacted to polyethylene, polypropylene, or the macromolecule that consisted of debris of ethylene propylene rubber, and adsorption treatment said aromatic compound may be carried out. In addition, in this description, with a "macromolecule adsorbent" and "adsorption", it uses with a large concept including adsorption not only by a chemical adsorption device but the physical or physicochemical affinity by pore structure etc., diffusion of the solute molecule to solid phase, etc., and the macromolecule with which the processing and processing which give adsorption capacity are not performed is also contained in the macromolecule adsorbent of this invention.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Especially the class of aromatic compound contained in said processed underwater is not restricted, for example, although you may be aromatic series heterocyclic compounds, such as a pyridine, aromatic hydrocarbon, the derivative of those, etc. are contained. In aromatic hydrocarbon and the derivative of those for example, the aromatic hydrocarbon which has a benzene; alkyl group, For example, toluene, ethylbenzene, propylbenzene, a cumene, butylbenzene, Monod C1-10 alkyl-benzene, such as amyl benzene (he is Monod C 1-4 preferably alkyl-benzene), G C1-10 alkyl-benzene, such as o-, m- or para xylene, and a cymene (it is G C 1-4 preferably alkyl-benzene), Trimethyl benzene (hemimellitene, a pseudocumene, mesitylene), Alkylbenzenes, such as tetramethyl benzene (pre NITEN, iso durene, durene) etc.; Styrene, Alpha methyl styrene, p-methyl styrene, alpha-vinyl naphthalene, Aromatic series vinyl compounds, such as a divinylbenzene; A biphenyl, diphenylmethane, Ring set aromatic hydrocarbon which has two or more rings, such as a triphenylmethane color and a stilbene; An indene, Condensed-ring type aromatic hydrocarbon, such as naphthalene, a tetralin, an anthracene, and a phenanthrene; The aromatic hydrocarbon which has a functional group for example, aromatic series halogenides, such as a dichlorobenzene, trichlorobenzene, and a bromobenzene, -- Aromatic alcohol, such as phenol system compounds, such as a phenol and cresol, and benzyl alcohol, Aromatic carboxylic acid, such as a benzoic acid and a terephthalic acid, benzoic-acid alkyl ester, nitroaromatics, such as aromatic amines, such as the aromatic series ether, such as aromatic series ester, such as a diethyl phthalate and dibutyl phthalate, diphenyl ether, and an anisole, and an aniline, and a nitrobenzene, etc. -- etc. -- it is mentioned. Processed water is independent or may contain two or more sorts of these aromatic compounds.

[0010] This invention is suitable for processing of the processed water containing an aromatic compound inseparable filtration, precipitate, or centrifugal separation and the liquid compound which has the compound of a liquid at a room temperature (10-35 degrees C), and has volatility at a room temperature preferably. Furthermore, although an aromatic compound may be meltable and may suspend or distribute to water, this invention is useful although the water-insoluble nature or the poorly soluble compound which dissolves slightly to water is removed. By the approach of this invention, said volatile aromatic compound and the aromatic compound which is dissolving only the minute amount efficiently removable. Therefore, even if it presents the waste water treatment of further others, for example, biologic waste treatment, with processed water, an aromatic compound volatilizes, an offensive odor is emitted or there is almost no fear of air pollution during processing.

[0011] Therefore, the alkylbenzene of one to 10 (preferably carbon numbers 1-4) extent and aromatic series vinyl (for example, toluene, ethylbenzene, xylene, etc.) compounds (for example, styrene etc.) are contained in a desirable aromatic compound for the carbon number of the compound which is the water-insoluble nature which has volatility a poorly soluble aromatic compound, and a minute amount dissolves to water with a liquid at a room temperature, for example, benzene, and an alkyl group. Especially this invention is suitable when removing the benzene derivatives (alkylbenzene, styrene, etc.) which have a carbon number 1 or about two alkyl group (namely, a methyl group and an ethyl group), and about 1-3 substituents chosen from the vinyl group. 1-1000 ppm of 5-700 ppm of contents of a processed underwater aromatic compound are 10-500 ppm (for example, 100-300 ppm) extent more preferably in many cases, for example. In addition, processed water may contain the organic substance, such as various inorganic

substances and the soluble organic substance, in addition to said aromatic compound.

[0012] In advance of adsorption treatment, primary treatments, such as filtration, storage, common precipitate, plain flotation, neutralization, coagulation sedimentation, and floatation, may be given to said processed water. The processed underwater quality of a big and rough solid, a suspended solid, etc. are removed by such primary treatment and the processing effectiveness of wastewater can be raised.

[0013] In an adsorption process, the feature of this invention processes the processed water containing said aromatic compound with a macromolecule adsorbent, and is in the point of removing an aromatic compound. Although various kinds of polymers (for example, polyamides, such as acrylic resin, such as a polymethyl methacrylate, and nylon, a polycarbonate, etc.) can be used as long as it has adsorption capacity and an affinity to an aromatic compound as a macromolecule adsorbent, it is desirable to be formed [which makes a monomer styrene resin, an olefin or dienes, such as polystyrene,] with independent or a copolymer. The polymer or copolymer which makes an olefin a monomer and which contains a carbon number [such as ethylene, a propylene, butene-1, a pentene -1, 3-methyl pentene -1, 4-methyl pentene -1, a hexene -1, a heptene -1, octene -1, nonene -1, and decene -1,] of about two to ten alpha olefin independent or a copolymer (olefin system resin) as a configuration unit is contained. A with about two to six carbon number, especially a carbon number of about two to four alpha olefin (even inside ethylene and a propylene) is contained in a desirable alpha olefin.

[0014] olefin system resin -- polyethylene (for example, low density polyethylene --) Medium density polyethylene, high density polyethylene, etc.; Ethylene propylene rubber, An ethylene-butene-1 copolymer, ethylene-3-methyl pentene -1 copolymer, copolymer [of ethylene, such as ethylene-4-methyl pentene -1 copolymer, and a with a carbon number of about three to six alpha olefin]; -- polypropylene; -- a propylene-butene-1 copolymer -- The copolymer of propylenes, such as propylene-3-methyl pentene -1 copolymer and propylene-4-methyl pentene -1 copolymer, and a with a carbon number of about four to six alpha olefin, an ethylene-propylene-diene copolymer, etc. are contained.

[0015] The polymer for which diene is made into a monomer and which contains the with a carbon number [such as 1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1, 4-pentadiene, 1, 3-hexadiene, 1, 5-hexadiene, 1, and 5-deca diene,] of about four to ten alkadiene as a configuration unit is contained in independent or a copolymer. Independent or the copolymer which makes especially a butadiene a monomer is desirable. As such a diene system polymer, polybutadiene, a styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, etc. can be illustrated, for example. These macromolecules are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0016] Olefin system resin especially polyethylene, polypropylene, ethylene propylene rubber, etc. are contained in the giant molecule which constitutes a desirable adsorbent. In addition, in order to remove an aromatic compound, it is usually thought from points, such as compatibility, that the giant molecule of aromaticity, for example, polystyrene etc., is desirable. However, if it processes using olefin system resin and diene system resin which do not have a ring unexpectedly when this invention persons inquire, the aromatic compound of a minute amount which dissolved in water is efficiently removable with a high elimination factor. Furthermore, even if it is the macromolecules (for example, olefin system resin etc.) with which the special processing or special processing for giving adsorption capacity are not performed, it is useful although an aromatic compound is removed efficiently.

[0017] the range in which the macromolecule which constitutes an adsorbent does not spoil properties over an aromatic compound, such as compatibility and adsorbent, -- the various additives of common use, for example, plasticizer; -- stabilizer; bulking agents and reinforcing agent (for example, zeolite, talc, mica, calcium-carbonate, silica, glass fiber, carbon fiber, metal fiber, etc.); lubricant; antistatic-agent; anti blocking agents, such as an antioxidant, an ultraviolet absorbent, and a thermostabilizer, -- the; coloring agent; flame-retarder; foaming agent etc. may be contained.

[0018] The specific surface area of said macromolecule adsorbent usually More than $2\text{cm}^2 / \text{g}$ for example, ($2 - 10000\text{cm}^2 / \text{g}$) -- preferably more than $5\text{cm}^2 / \text{g}$ (for example, $5-3000\text{cm}^2/\text{g}$) It is $10-1000\text{cm}^2 / \text{g}$ grade more preferably, and a macromolecule adsorbent has the specific surface area of $10-100\text{cm}^2 / \text{g}$ (for example, $20-50\text{cm}^2 / \text{g}$) extent in many cases. In addition, the rate of adsorption by the macromolecule adsorbent is considered to carry out proportionally [abbreviation] by the surface area of an adsorbent. Therefore, according to the art of this invention, although the larger one of the specific surface area of an adsorbent is desirable in the range which does not spoil workability, such as water flow nature, even if specific surface area is $10-100\text{cm}^2 / \text{g}$ (for example, $20-50\text{cm}^2 / \text{g}$) extent, the adsorption treatment of the efficient processed underwater aromatic compound can be carried out. In addition, you may be foaming to the macromolecule adsorbent. Such a foaming macromolecule adsorbent has a large specific surface area, and its rate of adsorption is high in many cases.

[0019] The configuration of a macromolecule adsorbent may not be limited especially unless processing effectiveness is spoiled, but they may be which configurations, such as the shape of a powder, a pellet type, fibrous, a cylinder, an letter of crushing of an infinite form. A macromolecule adsorbent is the shape of a powder (especially granular), a pellet type, or a letter of crushing in many cases. Furthermore, a pellet type and the letter giant molecule of crushing can obtain scrap wood plastics by cutting, grinding, etc., and are economically advantageous. Its specific surface are

also comparatively large, and when collecting and reusing plastics, the giant-molecule adsorbent which consisted of debris is useful while it is cheap. If a giant-molecule adsorbent is especially constituted from debris of a plastic waste while a deployment of plastics scrap wood is possible, an aromatic compound is smoothly removable at high effectiveness.

[0020] Although the mean particle diameter of a macromolecule adsorbent can be chosen in the range which does not spoil water flow nature, it is usually 0.5-10mm (for example, 1-10mm) extent preferably 0.1-20mm in many cases.

[0021] According to the approach of this invention, even if it is a difficult aromatic compound (aromatic compound which is dissolving in the minute amount to water) to dissociate even if it presents purification means, such as an aromatic compound contained in wastewater especially distillation, and filtration, it can remove efficiently cheaply by the easy actuation of making a macromolecule adsorbent contact, and the content of an aromatic compound can be reduced greatly. Therefore, even if it presents biological waste treatment with processed liquids, such as wastewater which carried out the primary treatment with the macromolecule adsorbent, the load and offensive odor in biological waste treatment, generating of environmental pollution, etc. can be reduced greatly.

[0022] In this invention, if needed, biological waste treatment may be further presented with said processed water by which adsorption treatment was carried out, and it may raise processing effectiveness. According to the class of processed water, processings, for example, aerobic biological waste treatment (for example, activated sludge treatment, sprinkler filter processing, oxidation pond processing, rotating-disc processing, living thing-nitrification and denitrification processing, aerobic digestive treatment, etc.) and aversion-biological waste treatment, of common use (for example, methane fermentation processing (anaerobic digestion processing) etc.) are included in said biological waste treatment. Aerobic biological waste treatment, especially activated sludge treatment including an aeration process are included in desirable biological waste treatment. In this activated sludge treatment, pH of processed water, water temperature, the amount of oxygen (the amount of aeration), the class of microorganism and an amount, the amount of influents, the amount of sludge return, etc. can be suitably chosen according to the class of component contained during wastewater, an amount, concentration, etc.

[0023] If said adsorption process and biological waste treatment are combined, since adsorption treatment will be carried out beforehand, even if processing effectiveness is low and it is the aromatic compound with which processed underwater concentration cannot fall easily, by the biological-waste-treatment independent, biological waste treatment can be performed efficiently. Therefore, it is not necessary to carry out complete treatment of the processed water after performing biological waste treatment further.

[0024] Although the approach of this invention is applicable to the various processed water containing said aromatic compound, 1-50000mg (BOD) /of 10-10000mg /of biological oxygen demand of processed water is [1. / 1.] usually about 50-5000mg/l. in addition, often more preferably.

[0025]

[Effect of the Invention] By the approach of this invention, since it processes with a macromolecule adsorbent, the aromatic hydrocarbon contained in wastewater is removable at high effectiveness. Therefore, it is suitable as pretreatment which reduces the content of the aromatic hydrocarbon under wastewater in advance of biological waste treatment. Moreover, biological waste treatment can be performed efficiently, controlling generating of an offensive odor etc., even if it is wastewater containing aromatic hydrocarbon. If olefin system resin, such as plastics scrap wood and the debris of those are especially used as an adsorbent, even if it is the aromatic compound of a minute amount which dissolved during wastewater, it can remove cheaply economically advantageous at high effectiveness, and processing effectiveness can be raised. Therefore, plastics scrap wood can be used effectively.

[0026]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these examples although this invention is explained more to a detail based on an example. In addition, measurement of the content of a processed underwater aromatic compound was performed by measuring the underwater amount (TOC) of total organic carbon. TOC measurement: CO₂ which burned, was made to disassemble the carbon matter in a sample in the high-temperature bulb filled up with the oxidation catalyst, and was generated. The quantum of the concentration was carried out by the nondispersive infrared analyzer, and total carbon (TC) was calculated. CO₂ generated from the low-temperature bulb maintained at the temperature (about 150 degrees C) into which the organic substance in a sample is not disassembled on the other hand. The quantum of the concentration was carried out and the amount of inorganic carbons (IC) was calculated. From the difference of TC and IC, the amount (TOC) of total organic carbon was computed.

[0027] The elimination factor (%) of the aromatic compound by adsorption was computed according to the following formula.

Elimination factor (%) = $[(\text{TOCi} - \text{TOCt}) / \text{TOCi}] \times 100$ (TOCi expresses TOC at the time of processing initiation among formula, and TOCt expresses TOC after processing)

As one to example 3 aromatic compound, 500ml of wastewater containing styrene 150ppm, toluene 40ppm, and ethylbenzene 50ppm was put into three flasks, respectively. In said flask, granular polyethylene 10g or the following

granular polystyrene 10g was added, and it processed, agitating with a magnetic stirrer, and aging of TOC was measured in it.

[0028] Example 1: Granular high density polyethylene (HDPE; Mitsui Nippon Oil Co., Ltd. make, a trade name 707 the average diameter of 3.8mm, spheroid-like pellet with a thickness of 2.6mm)

Example 2: Granular low density polyethylene (LDPE; Mitsui Nippon Oil Co., Ltd. make, a trade name 128; the average diameter of 4.0mm, spheroid-like pellet with a thickness of 2.0mm)

Example 3: Granular polystyrene (Daicel Chemical Industries, Ltd. make; the average diameter of 4.0-5.0mm, spheroid-like pellet with a thickness of 2.5-4.0mm)

Consequently, the elimination factor of the aromatic compound after [processing initiation to] 48-hour progress was 50% in 80% and the example 3 in the example 2 70% by the example 1.

[0029] When wastewater was processed like the example 1 except setting to 10g (example 4), 20g (example 5), and 50g (example 6) the amount of the granular low density polyethylene used in the four to example 6 example 2, and making the processing time into 2 hours, the elimination factor of an aromatic compound was 80% in the example 6 75% in the example 5 65% by the example 4.

[0030] As example 7 aromatic compound, 500ml of wastewater containing styrene 150ppm, toluene 40ppm, and ethylbenzene 50ppm was put into the container (volume of 500ml, and internal-surface product 566cm²) of polyethylene (Product made from a Sampler Tech), it was put, aging of TOC was measured, and the elimination factor of an aromatic compound was computed. Consequently, the elimination factor after [processing initiation to] 48-hour progress was 75%. Moreover, when the amount of each component to which it stuck was measured with gas chromatography and the elimination factor of each component was computed, the elimination factor of styrene was [the elimination factor of ethylbenzene of the elimination factor of toluene] 80% 60% 80%.

[0031] When wastewater was processed like the example 7 except replacing with an example 8 and the container made from 9 polyethylene, and using the container (example 8) of polypropylene (Product made from a Sampler Tech), or the container (example 9) of a styrene-butadiene copolymer (Product made from a Sampler Tech), the elimination factor of the aromatic compound after 48-hour progress was 85% in the example 9 65% in the example 8.

[Translation done.]